

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004821

International filing date: 17 March 2005 (17.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-271084
Filing date: 17 September 2004 (17.09.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 9 月 1 7 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 2 7 1 0 8 4

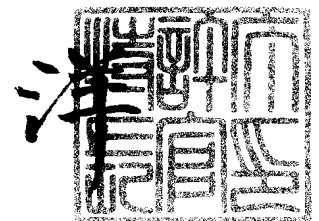
パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 2 7 1 0 8 4
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2 0 0 5 年 4 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	2220060007
【提出日】	平成16年 9月17日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01M 10/06
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】	吉村 恒典
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】	安田 博
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】	黒河 満
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】	古屋 定男
【特許出願人】	
【識別番号】	000005821
【氏名又は名称】	松下電器産業株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100097445
【弁理士】	
【氏名又は名称】	岩橋 文雄
【選任した代理人】	
【識別番号】	100103355
【弁理士】	
【氏名又は名称】	坂口 智康
【選任した代理人】	
【識別番号】	100109667
【弁理士】	
【氏名又は名称】	内藤 浩樹
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	011305
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	9809938

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

正極板および負極板がP b－C a系合金からなる格子体を備え、正極板および負極板の少なくとも一部が電解液より露出した状態で保管し、使用時に電解液を補充して、電解液量を正極板、負極板およびこれら極板を集合溶接するストラップを浸漬するよう設定された所定電解液量とする鉛蓄電池であって、前記正極板および前記負極板間に介挿したポリエチレンセパレータ中にオイルを含むことを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項 2】

前記オイル量を前記ポリエチレンセパレータ重量の10wt%以上、30wt%以下とすることを特徴とする請求項1に記載の鉛蓄電池。

【請求項 3】

前記ポリエチレンセパレータは袋状であり、その内部に前記負極板を収納したことを特徴とする請求項1もしくは2に記載の鉛蓄電池。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 鉛蓄電池

【技術分野】

【0001】

本発明は鉛蓄電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

車両のエンジン始動用やバックアップ電源用といった様々な用途に鉛蓄電池が用いられている。鉛蓄電池はアルカリ蓄電池に比較して良好な自己放電特性を有している。しかしながら、その流通過程で長期間保管する間に自己放電が進行し、電池を使用する際に保充電が必要となる場合があった。したがって、鉛蓄電池において自己放電をさらに抑制することは、依然として重要な技術的課題である。

【0003】

一方、鉛蓄電池の正極および負極の格子体として用いる合金として、主にPb-Sb系合金とPb-Ca系合金の2種類があるが、電池の自己放電特性はいずれの合金を用いるかによって大きく変化する。その中でもPb-Sb系合金は铸造性や強度に優れるため、広く用いられているものの、格子体中のSbが自己放電を増大させる。

【0004】

したがって、Pb-Sb系合金を格子体に用いた鉛蓄電池において、特許文献1に示されたような、極板を製造する段階で化成処理を施し乾燥した化成済み極板で電池を組み立て、電池を使用する直前に電解液を注液する方式（乾式即用鉛蓄電池）としたり、化成処理を施していない未化成極板で電池を組み立て、注液して電槽化成した後、電槽内の電解液を排出する方式（湿式即用鉛蓄電池）が用いられてきた。

【0005】

このPb-Sb系合金を用いた鉛蓄電池で用いられる即用式は未使用状態で電池を保管する場合に自己放電を防止できる。しかしながら、一旦注液した後の自己放電は抑制できないという課題が依然として残っている。

【0006】

一方、Pb-Sb系合金に替えてPb-Ca系合金を格子体に用いることにより、鉛蓄電池の自己放電量をPb-Sb系合金を格子体に用いた電池の $1/2 \sim 1/3$ 程度にまで低減することができるものの、電池を保管する温度が高くなるに従い、自己放電量が増大することは免れず、Pb-Ca系合金格子を用いた電池であっても、保管中に補充電が必要となる場合がある。例えば、日本国内を例にとると、空調設備のない倉庫内で電池を保管する場合、夏季には倉庫内の気温は 40°C 以上となることもしばしば起こりうることであり、このような倉庫中で保管する場合、数ヶ月毎の補充電が必要となる。

【0007】

そして、補充電が必要となった場合、電池を一旦開梱し、補充電した後、再度梱包する作用が必要である。このような作業は手作業とならざるを得ず、これに係る費用（作業工数、補充電設備や補充電に必要な電力料金）や時間も膨大なものがあり、電池のコストを増大させていた。

【特許文献1】 特開昭52-93930号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、前記したようなPb-Ca系合金を格子体に用い、電槽化成後に電解液を排出し、使用時に電解液を補充する湿式の即用式鉛蓄電池において、その流通過程で長期間保管した場合における自己放電を抑制するものである。さらに、補充電作業の頻度を低減することによって、蓄電池のコストを低減するものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記した課題を解決するために、本発明の請求項 1 に係る発明は、正極板および負極板が Pb-Ca 系合金からなる格子体を備え、正極板および負極板の少なくとも一部が電解液より露出した状態で保管し、使用時に電解液を補充して、電解液量を正極板、負極板およびこれら極板を集合溶接するストラップを浸漬するよう設定された所定電解液量とする鉛蓄電池であって、前記正極板および前記負極板間に介挿したポリエチレンセパレータ中にオイルを含むことを特徴とする鉛蓄電池を示すものである。

【0010】

本発明の請求項 2 に係る発明は、請求項 1 の鉛蓄電池において、前記オイル量を前記ポリエチレンセパレータ重量の 10 wt % 以上、30 wt % 以下とすることを特徴とする鉛蓄電池を示すものである。

【0011】

また、本発明の請求項 3 に係る発明は、請求項 1 もしくは請求項 2 の鉛蓄電池において、前記ポリエチレンセパレータは袋状であり、その内部に前記負極板を収納したことを特徴とする鉛蓄電池を示すものである。

【発明の効果】

【0012】

前記した本発明の構成によれば、鉛蓄電池の保管中に発生する自己放電を抑制できる。したがって、補充電作業の頻度を低減したり、補充電電氣量を削減できる。また、電解液量を制限することにより、保管時の電池重量が低減できるため、電池の輸送コストや保管コスト等の流通に係るコストを低減できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0014】

図 1 および図 2 はそれぞれ本発明の鉛蓄電池の内部構造を示す断面図である。

【0015】

本発明による鉛蓄電池 1 は Pb-Ca 合金からなる正極格子（図示せず）と負極格子（図示せず）を有している。これら正極格子と負極格子には活物質が充填され、それぞれ正極板 2 および負極板 3 を構成している。正極板 2、負極板 3 とセパレータ 4 とが組み合わされ、極板群 6 を構成している。

【0016】

極板群 6 は電槽 7 に収納され、電槽 7 の開口部は蓋 8 で覆われる。本発明の鉛蓄電池 1 は、電池内部の電解液を排出することによって、保管状態における電解液面 5 を、正極板 2、負極板 3 およびこれら極板を集合溶接するストラップ 2'、3' を浸漬するよう設定された所定の電解液量よりも少なくし、正極板 2 および負極板 3 の少なくとも一部が電解液より露出した状態とする。なお、図 1 および図 2 には、この所定の電解液量の場合の液面線 A を破線で示した。

【0017】

本発明の鉛蓄電池は、セパレータ 4 として 1 ～数 μ m 以下の微孔を有するとともに、オイルを含有するポリエチレンセパレータを用いる。オイルとしては石油から揮発分、タール・ピッチ分を除去した鉱油を用いることができる。このような本発明の構成により、極板が電解液面より露出した状態で保管される湿式鉛蓄電池における、保管中の容量低下を抑制することができる。

【0018】

セパレータ中に含まれるオイルは電解液中に溶出し、特に、負極表面に付着することにより、負極と電解液あるいは、負極と電槽内の滞留した酸素ガスとの接触度合いが低下し、負極での自己放電を抑制すると推測できる。

【0019】

特に、負極板を袋状セパレータに収納した構成は、袋状セパレータ内側に溶出したオイルは袋状セパレータ内の電解液中に留まりやすいため、袋状セパレータ外側に比較して、

電解液量に対する溶出オイル量も高い状態にあると推測される。したがって、負極板を袋状セパレータ外側に配置した場合に比較し、内側に収納した場合は、負極板周辺に存在するオイル量もより多く、負極表面へのオイルの付着量も増大し、負極の自己放電特性が向上すると考えられる。

【0020】

セパレータ中のオイル量に関しては、セパレータ質量当たり10wt%以上の領域で特に自己放電抑制について顕著な効果を得ることができる。オイル量を多くすることにより、自己放電抑制は向上する傾向にあるが、30wt%を越える量の添加は、溶出オイルで電槽内壁を汚して液面の確認を困難にさせる場合がある。したがって、オイル量は30wt%以下とすることが好ましい。

【0021】

なお、本発明の鉛蓄電池を、電解液量が制限された状態で保管する間、大気中の酸素が液口や排気栓を通して電池内に流入し、負極活物質を酸化させないように、従来の即用式鉛蓄電池と同様、液口9にシールを貼りつけたり、密閉栓を装着することにより、液口9を密閉することは言うまでもない。

【0022】

そして、保管が終了し、鉛蓄電池1をはじめて使用する時点で、液口9に貼りつけたシールや密閉栓を取外し、液口9より電解液を補充し、電解液面を所定電解液面（図2における電解液面A）に調整する。また、同時に電解液中の硫酸濃度を所定濃度に調整する。

【0023】

ここで、所定電解液面Aは少なくとも、正極板2、負極板3およびストラップ2'、3'をすべて浸漬する位置に設定される。また、特に負極板3を集合溶接するストラップ3'が電解液面から露出し、かつ大気中の酸素と接触する状態となった場合、ストラップ3'と極板耳との溶接部やストラップ3'が腐食する場合があるためである。

【0024】

電解液面や電解液中の硫酸濃度を所定の値に調整した後、液口に排気栓を装着することは従来の即用式鉛蓄電池と全く変わるところはない。

【0025】

本発明の鉛蓄電池の保管中における電解液面の調整は以下のような手順で行うことができる。すなわち、未注液状態の鉛蓄電池1の液口9から電解液を注液し、鉛蓄電池1の電槽化成を行う。その後、電池を反転させたり、吸出し等の方法により液口9を介して電解液を電池外に排出すれば良い。但し、本発明において、反転や吸出しによる方法では、電池内部に所定電解液量の10～35wt%程度の電解液が残存した状態となる。35wt%の電解液が残存した状態は、それぞれ極板上部の極板高さ寸法の50%が電解液から露出した状態となる。10wt%の電解液が残存した状態は、それぞれ極板上部の極板高さ寸法の85%が電解液から露出した状態となる。

【0026】

上述の構成を有する本発明の鉛蓄電池は、電槽化成後、電解液を排出した湿式の即用式鉛蓄電池において、ポリエチレンセパレータ中にオイルを含有させ、さらにその含有量を規定することにより、その保管状態における自己放電が抑制できる。そして、長期間の保管で必要であった補充電の頻度を少なし、補充電に係る諸費用を低減したり、あるいは省くことができる。また、電解液量は少なく電池重量が軽量化されているため、鉛蓄電池の輸送保管の面でも好ましい。

【0027】

なお、本発明の鉛蓄電池は自己放電の抑制を目的として、正極、負極ともにPb-Ca合金を用いるが、正極格子-活物質間での不動態層の形成を抑制するため、正極格子体の表面の一部にPb-Sn合金層や、自己放電特性に殆ど影響しない程度の量のSbを含むPb-Sb合金層を形成することもできる。

【実施例】

【0028】

以下、実施例により、本発明の効果を説明する。

【0029】

表1に示すような構成で12V48Ahの始動用鉛蓄電池を組み立て、40℃雰囲気下で6ヶ月放置し、放置後の20時間率放電持続時間（残存放電持続時間）を測定することにより、自己放電特性を評価した。

【0030】

【表1】

電池	袋状ポリエチレンセパレータ中に収納する極板の極性	電解液量* (ml/セル)	袋状ポリエチレンセパレータ中のオイル含有量(wt%)	40℃×6ヶ月放置後の20時間率放電持続時間(時間)	備考
A1	負極	700	0	16.2	比較例
A2	↑	↑	5	16.2	↑
A3	↑	↑	10	16.2	↑
A4	↑	↑	15	16.3	↑
A5	↑	↑	25	16.3	↑
A6	↑	↑	30	16.4	↑
B1	正極	↑	0	16.2	↑
B2	↑	↑	5	16.2	↑
B3	↑	↑	10	16.2	↑
B4	↑	↑	15	16.2	↑
B5	↑	↑	25	16.3	↑
B6	↑	↑	30	16.3	↑
C1	負極	245	0	16.3	↑
C2	↑	↑	5	17.4	本発明例
C3	↑	↑	10	18.4	↑
C4	↑	↑	15	18.6	↑
C5	↑	↑	25	18.6	↑
C6	↑	↑	30	18.6	↑
D1	正極	↑	0	16.3	比較例
D2	↑	↑	5	17.4	本発明例
D3	↑	↑	10	17.6	↑
D4	↑	↑	15	17.9	↑
D5	↑	↑	25	18	↑
D6	↑	↑	30	18	↑

*電解液量700ml/セルは正極板および負極板がすべて電解液に浸漬された状態

電解液量245ml/セルは正極板および負極板の極板上部の極板寸法に対する50%が電解液から露出した状態

【0031】

表1に示したように、比較例の電池A1、A2、A3、A4、A5およびA6は正極5枚、負極6枚で構成される極板群を有し、負極を数μm径以下の微孔を有した袋状ポリエチレンセパレータに収納した構成とした。なお、正極にPb-0.06wt%Ca-1.30wt%Sn合金、負極にPb-0.06wt%Ca-0.30wt%Sn合金からなるエキスパンド格子を使用した極板を用いた。また、袋状ポリエチレンセパレータのオイル含有量を0、5、10、15、25、30wt%のものを用いた。

【0032】

表1に示したように、比較例の電池B1、B2、B3、B4、B5およびB6は比較例の電池A1～A6に用いたものと同じ正極5枚、負極6枚で構成される極板群を有し、正極を袋状ポリエチレンセパレータに収納した構成とした。なお、比較例の電池A1～A6と同様、それぞれ袋状ポリエチレンセパレータはそのオイル含有量を0、5、10、15、25、30wt%のものを用いた。なお、比較例の電池A1～A6および比較例の電池B1～B6はいずれもセル当たりの電解液量は700mlであり、その液面線は図1および図2に示した所定電解液面Aとし、ストラップ2'、3'よりも上位の位置とした。

【0033】

表1に示したように、比較例の電池C1、本発明例の電池C2、C3、C4、C5およびC6は比較例の電池A1～A6に用いたものと同じ正極5枚、負極6枚で構成される極

板群を有し、負極を比較例の電池A 1～A 6と同様に、袋状ポリエチレンセパレータに収納した構成とした。なお、それぞれ袋状ポリエチレンセパレータはそのオイル含有量を0、5、10、15、25、30wt%のものを用いた。これらの比較例の電池C 1および本発明例の電池C 2～C 6は電槽化成後、電池を反転することにより、電池内の電解液を排出した。排出後、電池内に残存した電解液量はセル当たり245mlとした。なお、このときの電解液面は極板の高さ寸法の50%に位置していた。

【0034】

表1に示したように、比較例の電池D 1、本発明例の電池D 2、D 3、D 4、D 5およびD 6は比較例の電池A 1～A 6に用いたものと同じ正極5枚、負極6枚で構成される極板群を有し、正極を比較例の電池B 1～B 6と同様の袋状ポリエチレンセパレータに収納した構成とした。なお、それぞれ袋状ポリエチレンセパレータはそのオイル含有量を0、5、10、15、25、30wt%のものを用いた。これらの比較例の電池D 1および本発明例の電池D 2～D 6は電槽化成後、電池を反転することにより、電池内の電解液を排出した。排出後、電池内に残存した電解液量はセル当たり245mlとした。なお、このときの電解液面は極板の高さ寸法の50%に位置していた。

【0035】

なお、比較例の電池C 1、D 1および本発明例の電池C 2、C 3、C 4、C 5、C 6、D 2、D 3、D 4、D 5およびD 6は電解液の排出後、液口をポリプロピレン樹脂テープで封口し、大気中の酸素が電池内に流入しないようにした。また、比較例の電池A 1～A 6および比較例の電池B 1～B 6は液口に排気栓を装着した。この排気栓は電池内に滞留したガスを大気中に排出するための、排出口を有している。なお、各電池の電解液中の硫酸濃度は37wt%とした。

【0036】

上述の表1に示した各試験電池を、40℃雰囲気下で6ヶ月間放置した。その後、電槽化成後に電解液を排出した比較例の電池C 1、D 1および本発明例の電池C 2、C 3、C 4、C 5、C 6、D 2、D 3、D 4、D 5およびD 6は、電解液を所定電解液面（図1および図2における所定電解液面A）まで補充した。

【0037】

その後、各電池について、25℃中で20時間率放電を行い、残存放電持続時間を測定した。その結果を表1に示す。

【0038】

表1に示した結果から、電解液を排出した鉛蓄電池において、セパレータ中にオイルを含有させることにより、残存放電持続時間が長くなり、自己放電特性が向上できることがわかる。また、オイル量10wt%以上とすることにより、その効果はより大きくなる。一方、電解液を排出しない従来の電池では、セパレータ中のオイル量により、若干残存放電持続時間が変化する傾向があるものの、電解液を排出した鉛蓄電池ほどの向上は得られなかった。

【0039】

このメカニズムについては定かではないが、電解液が排出される過程において、露出した負極板面に電解液中のオイルが皮膜を形成し、その結果、負極と電解液および電池内に存在する酸素ガスとの接触が抑制され、自己放電が抑制されたと推測される。

【0040】

また、袋状ポリエチレンセパレータ中に収納する極板の極性を負極としたものの方が、正極としたものと比較して、より優れた自己放電特性を有していた。これは袋状ポリエチレンセパレータの外側から溶出したオイルは電槽内に拡散する一方で、袋状ポリエチレンセパレータの内側から溶出したオイルがセパレータ内側に留まる。その結果、セパレータ内側において、溶出オイル量が外側よりも多くなり、より容易に負極板上にオイル皮膜が形成されるためと推測できる。

【0041】

なお、本発明例においては、電解液の65wt%を排出した場合、すなわち残存電解液

量が35wt%について記載したが、電解液の90wt%を排出した場合（極板上部の極板高さ寸法の85%が露出した状態）にも同様の結果が得られた。

【0042】

なお、本発明例の電池C2～C6および本発明例の電池D2～D6の場合、保管時の電解液量は1セル当たり245mlである。硫酸濃度37wt%の電解液密度は25℃において約1.273g/mlであるため、電解液重量は電池1個当たり約1870gとなる。一方、比較例の電池Aの保管時の電解液量は700mlであるため、電解液重量は電池1個当たり約5350gとなる。したがって、保管時における電池重量が大幅に低減でき、輸送コストや保管コストといった流通コストを顕著に削減する効果をも有する。

【産業上の利用可能性】

【0043】

本発明は鉛蓄電池における自己放電を顕著に抑制し、保管中における補充電等の保守管理の工数を削減し、また、重量も低減できるからより輸送・保管も容易になるという効果を有し、特に車両用の鉛蓄電池に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0044】

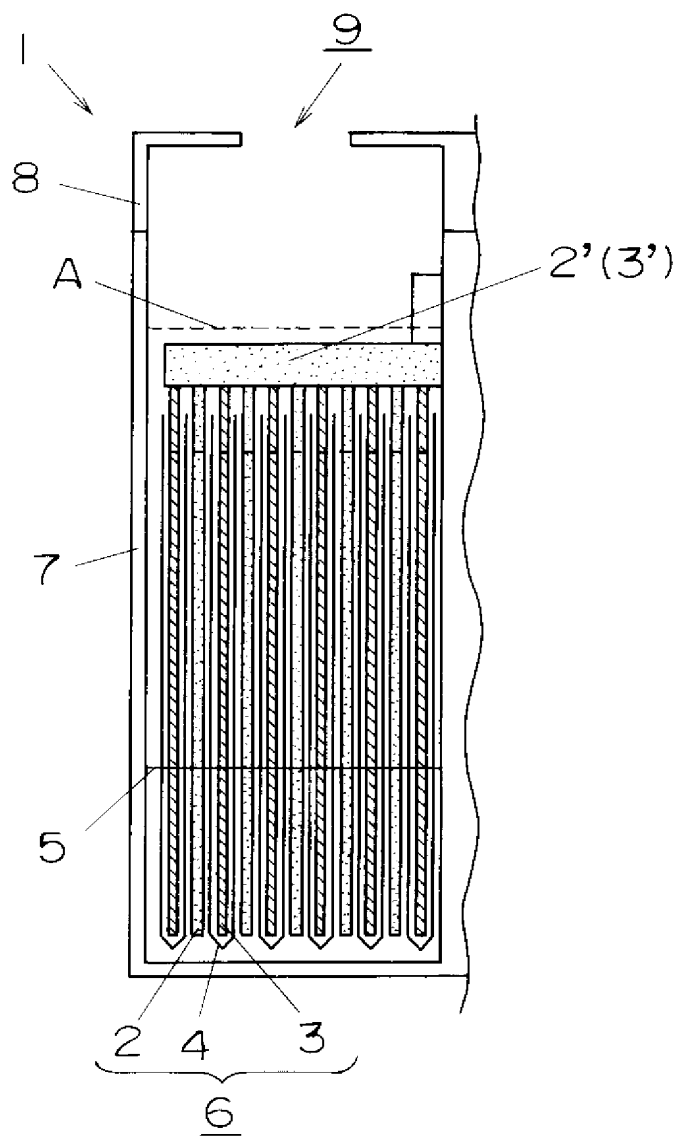
【図1】本発明の鉛蓄電池を示す断面図

【図2】本発明の鉛蓄電池を示す断面図

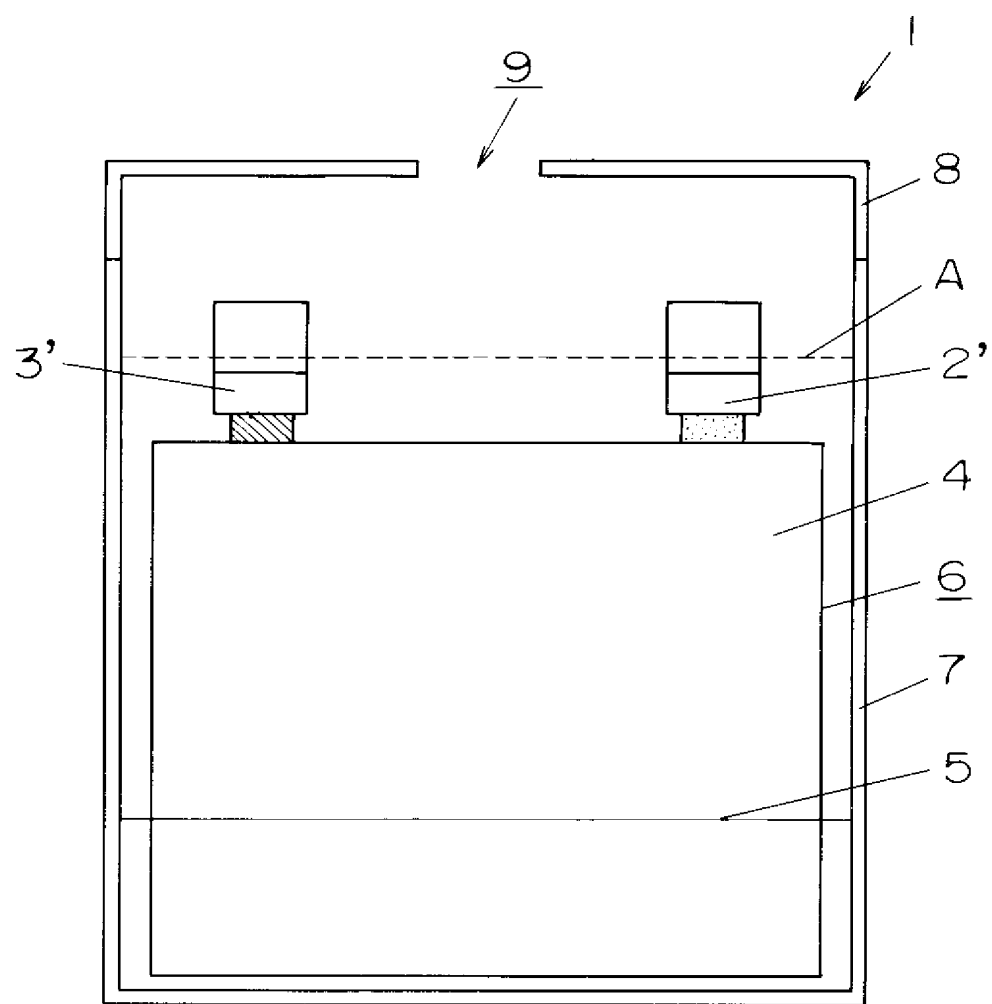
【符号の説明】

【0045】

- 1 鉛蓄電池
- 2 正極板
- 2' （正極）ストラップ
- 3 負極板
- 3' （負極）ストラップ
- 4 セパレータ（袋状セパレータ）
- 5 電解液面
- 6 極板群
- 7 電槽
- 8 蓋
- 9 液口
- A 所定電解液面



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 鉛蓄電池の保管中に発生する、自己放電による容量低下を抑制し、容量低下した場合に行っていた電池の補充電頻度を削減したり、不要とすることにより、補充電に必要な諸費用の削減を図る。また、保管中における電池重量を軽量化することにより、輸送・保管に係る費用を削減すること。

【解決手段】 正極板および負極板がP b－C a系合金からなる格子体を備え、電解液を排出し、正極板および負極板の少なくとも一部が電解液より露出した状態で保管し、使用時に電解液を補充する鉛蓄電池において、セパレータとしてオイルを含むポリエチレンセパレータを用い、オイル量を好ましくは1 0～3 0 w t %とする。

【選択図】 図1

出願人履歴

0 0 0 0 0 5 8 2 1

19900828

新規登録

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

松下電器産業株式会社